

미소구체를 이용한 3차원 Sn-C 복합체 제조

박보건¹, 김석범¹, 박용준^{1,a}

¹ 경기대학교 신소재공학과

Fabrication of 3-dimensional Sn-C Composites Using Microsphere

Bo Gun Park¹, Seuk Buom Kim¹, and Yong Joon Park^{1,a}

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received May 13, 2010; Revised August 6, 2010; Accepted August 23, 2010)

Abstract: Three-dimensionally ordered macro-porous Sn-C composites were prepared by using polystyrene microsphere as a template. The Sn-C composites were composed of well-interconnected pore with circular shape and wall structure with wall thickness of a few tens of nano-meters. This porous three-dimensional structure is readily and uniformly accessible to the electrolyte, which facilitates lithium ion diffusion during charge-discharge reactions. The wall thickness of the composites was increased as the increase of Sn content of the composite. From EDS analysis, it is confirmed that the Sn was dispersed uniformly in Sn-C composites. The capacity was increased as the Sn content increased, which is due to Sn anode with high capacity. The Sn-C composites with high Sn content showed superior cyclic performances. Such enhancement is ascribed to the thick wall thickness and small pore size of the sample with high Sn content. The Sn-C composite with Sn 30 wt% showed relatively high capacity and stable cycle life, however, the stability of the 3-dimensional structure should be enhanced by further work.

Keywords: Sn-C composites, Lithium battery, Anode

1. 서론

1992년 일본 Sony사에 의해 상용화 된 리튬 이차전지는 이후 휴대폰, PDA (personal digital assistant), 노트북 컴퓨터와 같은 개인용 전자기기의 핵심 부품으로 자리매김하며 급속한 성장을 이루어 왔다. 최근 휴대폰 전자기기 수요의 포화와 더불어 IT (information technology)용 리튬 이차전지 시장의 성장세도 일부 정체되고 있기는 하나 청소기, 전동공구와 같은 중형 이차전지 시장의 개발, 전기자동차, HEV (hybrid electric vehicle)등과 같은 대용량 이차전지 분야로 영역 확장을 활발히 추진하고 있으며 이를 위해 기존에 사용해오던 극물질을 새로운 물질로 대체하여

리튬 이차전지의 성능을 향상시키고자 하는 시도가 꾸준히 이루어지고 있다 [1,2]. 리튬 이차전지의 상용화 이후 지금까지 음극물질로는 주로 천연흑연 (graphite)이 사용되어 왔다. 그러나 흑연의 낮은 이론적 용량으로 인하여 리튬 이차 전지의 성능 개선에 대한 한계가 발생함에 따라 좀더 높은 방전용량을 가지고 있는 금속합금계 음극물질에 관심이 집중되어 왔다 [3-7]. Sn, Si, Ge등과 같은 금속합금계 음극물질의 경우에는 기존의 카본계에 비해 2배 이상의 높은 용량을 가지고 있지만 충방전 과정에서 2-4배에 이르는 부피 팽창이 발생하여 입자들의 파괴가 일어나 지속적인 용량 감소가 나타나는 문제점을 가지고 있다 [8-10]. 이를 해결하기 위해 금속입자의 나노화 [11,12], 리튬과 반응성이 없는 금속과의 합금화, 카본등을 이용한 복합체 제조 [13,14]등이 시도되었다. 특히 금속 원자

a. Corresponding author; yjpark2006@kyonggi.ac.kr

를 카본과 같이 플렉서블 (flexible)한 복합체로 제조할 경우 카본의 빈 공간에 금속 원자가 존재하게 되고, 충방전 과정에서의 부피 변화를 카본의 빈 공간이 흡수하여 주게 되어 부피 변화에 의한 용량 감소를 상당부분 해소하는 것으로 알려져 있다 [15,16].

이를 바탕으로 하여 본 연구에서는 Sn 나노 입자를 카본에 복합화 시킨 Sn-C 복합체를 제조하여 사이클 감소를 개선하였다. 특히 폴리스티렌 (polystyrene) 미소구체 (microsphere)를 템플레이트 (template)로 활용하여 매크로포러스 (macroporous)한 3차원 구조의 Sn-C 복합체를 형성하였다. 이렇게 형성된 빈공간은 충방전 과정에서 Sn의 부피팽창을 흡수하여 구조의 스트레스 (stress)를 감소시키고 전해질과의 접촉면적을 확대시켜 리튬 이온의 흡수 및 탈리 (intercalation/deintercalation)을 용이하게 하여 충방전과정을 원활하게 할 것으로 기대된다. 또한 금속/카본 복합체를 물리적인 혼합이 아닌 화학적인 혼합을 통해 금속 원자가 카본과 좀 더 균일하게 혼합될 수 있도록 하였으며, 이를 통해 충방전 과정에서의 부피 변화를 카본 내부에서 균일하게 흡수 할 수 있도록 의도하였다.

2. 실험 방법

3차원 구조의 Sn-C 복합체 제조를 위한 카본 (carbon) 원료물질로는 리조시놀 (resorcinol)과 포르말데히드 (formaldehyde)를 선택하여 사용하였다 (이를 이용하여 제조한 용액을 RF용액으로 명명한다). 3차원적인 구조를 형성하기 위한 템플레이트로는 실험실에서 직접 제조한 300 nm 크기의 폴리스티렌 미소구체를 사용하였다. Sn의 원료물질로 사용한 것은 소듐 헥사하이드로스테네이트 (sodium hexahydroxostannate)이며, 원료 물질에 포함된 Na는 RF용액이 젤화 되도록 하는 촉매 역할을 한다.

RF용액의 제조를 위해 먼저 리조시놀 : 포르말데히드 : 증류수 (Di water) 를 몰비 1 : 2 : 5.68 로 혼합하여 모든 물질이 충분히 용해되도록 한다. 충분히 용해된 이후 템플레이트로 사용할 폴리스티렌 미소구체를 용액에 첨가하여 준다. RF젤을 형성하기 위하여 소듐 헥사하이드로스테네이트를 첨가하게 되며 젤이 형성되는 과정동안 RF-젤은 점점 붉은 오렌지색으로 변하는 모습이 관찰된다. 실험에서 Sn의 함량은 최종 열처리 과정을 마친 카본의 무게를 기준으로 무

게비로 계산하여 복합체 형성에 활용하였다. 충분한 젤화가 진행된다면, 200 nm 멤브레인 필터 (membrain filter)를 사용하여 RF-젤을 걸러주게 되는데 이과정에서 용액속에 끌고루 분산되어 있던 폴리스티렌 미소구체들이 멤브레인 필터를 통과하지 못하고 필터 (filter) 위에 RF-젤과 함께 여러층 (multi-layer)으로 쌓이게 된다. 이러한 과정을 통해 미소구체가 여러층으로 적층된 형태의 Sn-C 복합체 음극이 제조 되는 것이다. 적층된 Sn-C 복합체 시료는 75°C에서 24시간 동안의 에이징 (ageing) 과정과 건조과정을 마친 후, Sn 원료 중 포함되어 있는 Na를 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 5차례 충분히 세척하였다. RF-젤을 카본으로 제조하기 위해 H₂ 분위기에서 900°C 90분 동안 열처리 과정을 시행하면 최종적으로 Sn-C 복합체 음극 극판이 형성된다. 최종적으로 제조된 복합체의 형태는 얇은 disk 형태였다.

3차원 구조의 Sn-C 복합체는 FE-SEM (field-emission scanning electron microscope, JEOL-JSM 6500F)을 이용하여 미세 구조에 대한 분석을 시행하였다. 또한 제조된 Sn-C 복합체의 각각의 성분비를 분석하기 위하여 EDS (energy dispersive spectrometry) 분석을 동시에 시행하였다. 전기화학적인 특성 평가를 하기 위해 Sn-C 복합체를 사용한 코인셀 (coin cell)이 제작되었다. 극물질로 제조된 Sn-C 복합체 시료를 사용하였으며 Sn-C 복합체가 충분한 전도성을 가지고 있기 때문에 별도의 도전체를 사용하지 않았다. 상대극으로는 Li 금속이 사용되었으며 1 M의 LiPF₆가 EC/DMC(1:1, v/v)에 용해되어 있는 전해질을 사용하였다. 충방전 실험은 Wonatech사의 충방전 측정시스템 (galvanostatic test system)을 사용하여 작동전압 0~2 V 범위에서 1C-rate로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 폴리스티렌 미소구체를 템플레이트로 사용하고 매우 단순한 필터링 (filtering)을 통해서 3차원 구조의 매크로포러스 Sn-C 복합체를 성공적으로 제조할 수 있었다. 다만 Sn의 함량이 증가할수록 Sn 소스 (source)에 포함되어 있는 Na의 함량이 자동적으로 증가하는 문제로 인하여(Na는 RF-젤의 젤화 (gelation) 과정에서의 촉매로 작용) 젤화 과정의 제어가 어려웠다. 따라서 본 실험에서는 복합체에서의 Sn 함량을 최대 30 wt%로 제한하여 실험을 진행하였다.

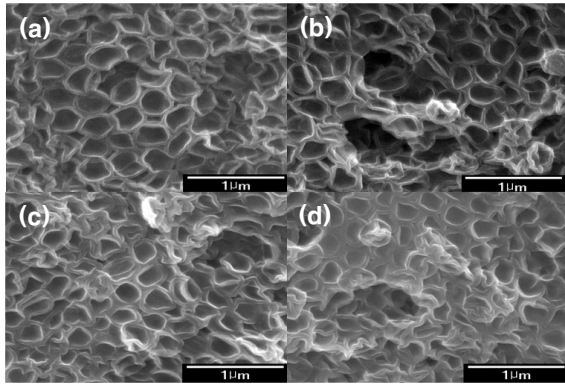


Fig. 1. SEM image of macroporous carbon and Sn-C composites. (a) carbon, (b) Sn-C composite (Sn 10 wt%), (c) Sn-C composite (Sn 20 wt%), (d) Sn-C composite (Sn 30 wt%).

Table 1. Wall thickness of the composites depending on Sn composition.

samples	carbon 100%	Sn 10 wt%	Sn 20 wt%	Sn 30 wt%
wall thickness	30~40 nm	40~50 nm	50~60 nm	70~80 nm

그림 1은 900°C에서의 열처리되어 RF-젤의 카본화(carbonization)가 완전히 진행된 이후의 카본 및 Sn-C 복합체의 SEM 이미지이다. Sn의 함량에 관계없이 카본화 과정에서 템플레이트 역할을 하던 폴리스티렌 미소구체들이 모두 제거되고, 제거된 공간은 구형의 공간으로 남아 3차원 구조의 Sn-C 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 구형의 공간들은 충방전 과정에서 전해액의 침투가 용이하게 만들어 줄 뿐만 아니라 비표면적의 증가로 인해 리튬이온(Li ion)의 원활한 확산 경로를 제공해주며 또한 충방전 과정에서 금속원자의 부피변화를 흡수할 수 있는 충분한 공간을 제공해 줄 수 있을 것으로 기대된다. 빈공간의 크기는 0.2~0.3 µm 정도이며 비교적 균일하게 분포되어 있다. Sn의 함량이 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%로 증가함에 따라서 빈공간의 규칙도가 감소하며 모양도 구형에서 벗어나는 모습이 관찰된다. 또한 서로 연결되어 있는 구조체의 벽(wall)의 두께가 Sn의 함량에 매우 민감하게 변화하였다. 카본으로만 구성된 시료의 경우 카본벽(carbon wall)의 두께가 약 30~40 nm의 크기였으나, Sn의 함량이 높아질수록 벽의 두께가 최대 70~80 nm로 까지 두꺼워 졌다. 이

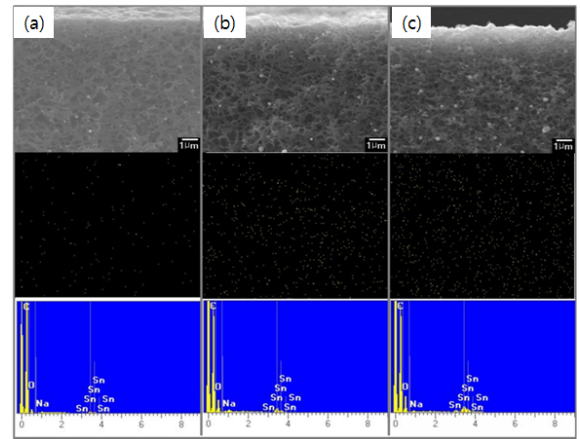


Fig. 2. EDS analysis and composition-mapping of macroporous Sn-C composites, which are based on cross-sectional image of the samples. (a) Sn-C composite (Sn 10 wt%), (b) Sn-C composite (Sn 20 wt%), (c) Sn-C composite (Sn 30 wt%).

Table 2. Weihgt ratio of Sn and Na depending on Sn composition.

samples	carbon 100%	Sn 10 wt%	Sn 20 wt%	Sn 30 wt%
Na (wt%)	0.1~0.2	0.1~0.2	0.5~0.8	1~1.5
Sn (wt%)	0	8~12	19~20	30~33

것은 Sn의 함량이 높아짐에 따라서 Sn 원료물질에 포함된 Na의 양 또한 늘어나게 되고, 과량의 Na이 RF-젤의 젤화 과정을 급격하게 진행시켜 벽 내부에 많은 기공을 만들기 때문인 것으로 판단된다. 그에 따라 구형의 빈공간은 수축되어 상대적으로 작아지게 되고 구형의 모습도 좀더 불규칙한 모습으로 변화되었다. Sn 함유량 증가에 따른 복합체 벽의 두께 변화를 표 1로 정리하였다.

Sn-C 복합체 내부에 존재하는 Sn 원자의 분포의 균일성과 함량을 정량적으로 측정하기 위해 Sn-C 복합체의 단면을 바탕으로 EDS 분석과 조성의 맵핑(mapping)을 실시하였다. 그림 2는 Sn의 함량이 다른 3가지 종류의 Sn-C 복합체의 단면에 대한 측정 결과이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 Sn의 무게비가 증가함에 따라서 복합체 내부에 Sn의 함량이 더 늘어남과 동시에 상대적으로 더 고루 분산되어짐을 확인할 수 있었다. 실제 EDS를 통해 확인된 Sn-C 복합체

내의 Sn의 무게비는 예상치와 매우 유사하였다. 이를 통해 열처리 과정에서 예기하지 않은 반응은 거의 일어나지 않은 것으로 생각할 수 있다. 그러나 약간의 산소가 검출됨을 미루어서 일부 Sn은 열처리 과정에서 Sn산화물로 형성되었다고 판단된다. 또한 여러 번의 세척 과정을 진행한 이후에도 내부에는 소량의 Na이 존재하고 있었다. 각각의 시료에 대한 Sn, Na의 함유량은 표 2로 정리하였다.

카본화를 통해 형성된 Sn-C 복합체의 전기화학적 특성의 측정을 위해 2032 코인셀 (coin cell)을 제조하여 충방전 거동을 관찰하였다. 그림 3(a)는 카본으로만 이루어진 3차원 마크로포러스 구조체의 충방전 그래프를 보여준다. 약 220 mAh/g에 달하는 최초 방전 용량을 보여주었으나 연속되는 초기 충전용량은 약 160 mAh/g 정도로 상당한 초기 감소가 나타났다 또한 50회의 충방전을 이후에 측정된 충전과 방전 곡선에서는 급격한 용량감소가 관찰되었다. 이는 순수한 카본만으로 형성된 구조체의 벽 두께가 지나치게 얇아 기계적인 강도가 약해 충방전 과정에서 쉽게 3차원 구조가 붕괴되는 것으로 생각된다. 충방전 이후에 시료를 회수하여 관찰하게 되면 이와 같은 현상이 확인된다. 반면 Sn이 함유된 Sn-C 복합체의 경우 카본만으로 구성된 3차원 구조와는 다른 특성이 관찰되었다 (그림 3(b), 3(c)). 초기 용량은 Sn의 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하였다. Sn이 30% 함유된 시료의 경우에는 초기 방전용량이 약 340 mAh/g에 달했다. 또한 50회 충방전 곡선을 관찰해 본 결과 상당량의 충방전 용량 감소 있기는 했으나 순수한 카본으로 이루어진 3차원 구조체에 비해서는 많은 양의 용량이 잔류하였다.

잔류용량의 차이는 시료들의 수명특성 (cycle life)을 비교하여 좀 더 명확히 알 수 있었다. 그림 4는 순수한 카본과 3가지 다른 Sn 함량을 가진 Sn-C 복합체 각각의 수명 특성을 나타내고 있다. 초기 10회의 충방전이 진행되는 동안은 모든 시료들에서 상당히 급격한 용량 감소가 관찰되었다. 특히 카본만으로 이루어진 3차원 구조체의 경우가 가장 급격한 용량 감소를 보였다. 이러한 급격한 용량의 감소는 앞에서 언급한 바와 같이 3차원 구조로 제조된 시료의 구조적인 특징에 기인한 것으로 생각되어 진다. 비록 카본의 부피팽창이 10%정도로 비교적 안정적이지만 매우 얇은 카본벽으로 이루어진 구조체는 이러한 부피변화를 견디지 못하고 파괴되고, 이러한 구조의 파괴는 급격한 용량의 감소로 이어진다고 생각된다. 따라서 순수한

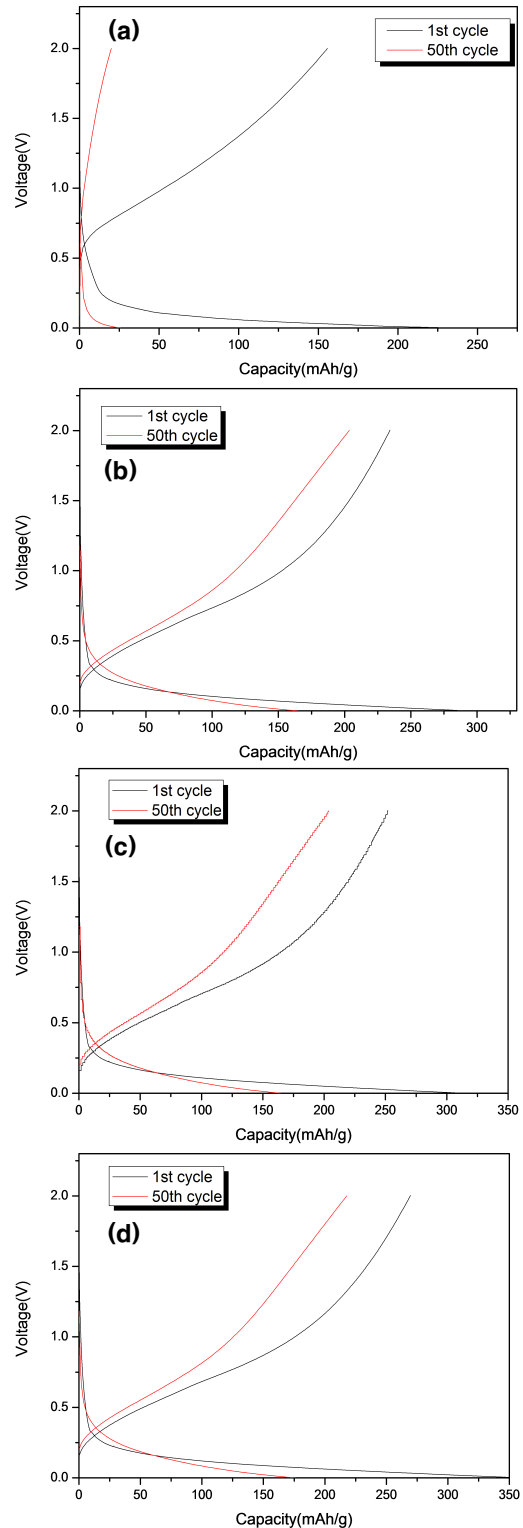


Fig. 3. Charge-discharge profile of macroporous carbon and Sn-C composites. (a) carbon, (b) Sn-C composite (Sn 10 wt%), (c) Sn-C composite (Sn 20 wt%), (d) Sn-C composite (Sn 30 wt%).

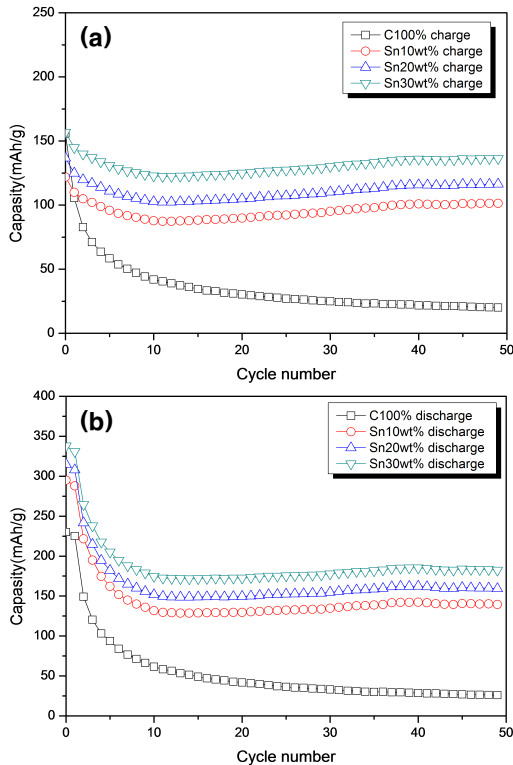


Fig. 4. Cycle life of macroporous Sn-C composites. (a) charge, (b) discharge

카본만으로 3차원 구조를 안정적으로 형성하기 위해서는 카본벽의 두께를 높이는 과정이 필요할 것으로 판단된다.

이에 반해 Sn-C 복합체의 경우 초기 10회의 충방전 과정에서의 용량 감소가 일어나는 것은 동일하나 그 감소폭이 상대적으로 적었으며 그 이후에는 오히려 소량의 용량 증가 현상까지 관찰되었다. Sn-C 복합체가 순수한 카본으로 이루어진 구조체에 비해 안정한 이유는 제조 과정에서 복합체의 벽의 두께 증가와 구형의 빈공간 수축으로 인한 기계적 강도 증가 때문으로 생각된다. 사이클에 따른 용량의 감소폭을 관찰하면 Sn의 함유량이 증가함에 따라 용량의 감소폭이 줄어들고 있음을 확인 할 수 있는데 이와 같은 사실은 Sn의 함유량 증가에 따른 복합체 벽의 두께 변화로 해석될 수 있다. 제조된 3차원 Sn-C 복합체 음극의 벽두께 (wall thickness)는 Sn 함유량 증가에 따라 증가하고 이에 따라 충방전 과정에서 발생하는 부피변화로 인한 전극의 파괴에 대한 저항성이 증가하게 되어 전극의 파괴가 감소, 사이클 과정에서의 용량 감소 또한 줄어들게 된 것으로 판단된다. 10사

이클 이후에 관찰되는 충방전 과정에서의 소량의 용량 증가는 Sn 원자들이 초기 충방전 과정에서 충분한 활성화가 이루어지지 않다가 충방전이 진행됨에 따라 서서히 활성화 되어 리튬 이온과 원활한 반응을 일으키기 때문인 것으로 추측할 수 있다. 조금 더 안정적인 전기화학적 특성을 지닌 Sn-C 복합체의 제조를 위해서는 3차원 구조체의 기계적 강도를 높일 수 있는 복합체 벽의 형성과 더불어 바인더와 같은 보조제를 사용할 수 있는 방안에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리스틸렌 미소구조체를 템플레이트로 활용하여 3차원 구조의 리튬 이차전지 음극용 Sn-C 복합체를 제조하였다. 제조된 Sn-C 복합체의 0.2~0.3 μm 크기의 규칙적인 빈공간을 남기며 성공적으로 제조되었으며 복합체 벽의 두께는 Sn의 함량이 증가함에 따라 30~40 nm (순수 카본)에서 최대 70~80 nm (30 wt% Sn)로 두꺼워졌다. Sn-C 3차원 복합체의 용량은 Sn의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 사이클 특성도 향상되었다. Sn의 함량 증가 시 두꺼워진 복합체 벽의 두께로 인하여 충방전 과정 중의 부피팽창에 대한 저항성이 커지고, 이로 인한 전극의 파괴가 적어지므로 사이클 과정에서의 용량감소의 폭이 적어지는 것을 관찰할 수 있었다. 본 실험에 사용된 3차원 구조체의 제조 방식은 그 과정이 단순하고 편리하여 Si-C, Ge-C, Sb-C 과 같은 다양한 3차원 구조의 복합체 제조에 활용될 수 있을 것으로 예상되나 안정된 사이클 특성의 구현을 위해서는 기계적 강도를 높일 수 있는 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- [1] Y. J. Park, *J. KIEEME* **19**, 737 (2006).
- [2] J. H. Ryu, S. B. Kim, and Y. J. Park, *J. KIEEME* **21**, 249 (2008).
- [3] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, and L. A. Archer, *Adv. Mater.* **18**, 2325 (2006).
- [4] H. Zhang, C. Feng, Y. Zhai, K. Jiang, Q. Li, and S. Fan, *Adv. Mater.* **21**, 1 (2009).
- [5] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, and H. Song, *Adv. Mater.* **21**, 803 (2009).

- [6] J. Seo, J. Jang, S. Park, C. Kim, B. Park, and J. Cheon, *Adv. Mater.* **20**, 4269 (2008).
- [7] Y. J. Kwon and J. Cho, *Chem. Commun.* 1109 (2008).
- [8] C. K. Chan, X. F. Zhang, and Y. Cui, *Nano Lett.* **8**, 307 (2008).
- [9] J. Hassoun, G. Derrien, S. Panero, and B. Scrosait, *Adv. Mater.* **20**, 3169 (2008).
- [10] G. cui, L. Gu, L. Zhi, N. Kaskhedikar, P. A. V. Aken, K. Mullen, and J. Maier, *Adv. Mater.* **20**, 3079 (2008).
- [11] L. Shi, H. Li, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, *J. Mater. Chem.* **11**, 1502 (2001).
- [12] K. T. Nam, D. Kim, P. J. Yoo, C. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. Chiang, and A. M. Belcher, *Science* **312**, 885 (2006).
- [13] Y. S. Jung, K. T. Lee, and S. M. Oh, *Electrochem. Acta* **52**, 7061 (2007).
- [14] W. Zhang, J. Hu, Y. Guo, S. Zheng, and L. Zhong, *Adv. Mater.* **20**, 1160 (2008).
- [15] S. Peak, E. Yoo, and I. Honma, *Nano Lett.* **9**, 72 (2009).
- [16] J. Chen, A. I. Minett, Y. Liu, C. Lynam, P. Sherrell, C. Wang, and G. G. Wallace, *Adv. Mater.* **20**, 566 (2008).